

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 499 246

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 01663

(54) Détecteur électrochimique de faibles concentrations de gaz.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). G 01 N 27/28.

(22) Date de dépôt..... 2 février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 3 février 1981, n° 81 03258.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 6-8-1982.

(71) Déposant : Société dite : COAL INDUSTRY (PATENTS) LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : Yat Shein Chan, Anthony Desmond Shand Tantram, Brian Stewart Hobbs et John Robert Finbow.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Simonnot,
49, rue de Provence, 75442 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne des détecteurs électrochimiques de gaz, plus particulièrement des détecteurs dans lesquels on oblige le gaz ou la vapeur, à détecter, à réagir à une électrode d'une pile électrochimique qui comporte également une contre-électrode et une masse intermédiaire d'électrolyte et peut également comporter une troisième électrode de référence, de manière que le courant traversant la pile, ou un potentiel caractéristique de la pile, soit fonction de la concentration du gaz ou de la vapeur à déceler.

On a de plus en plus besoin d'instruments de détection de gaz, notamment pour la surveillance de sécurité, la lutte contre la pollution, la détection des incendies et l'analyse des gaz de combustion et de carreaux. Il existe une demande spéciale concernant des instruments transportables, relativement peu onéreux et, pour que ceux-ci répondent bien aux exigences liées à leurs applications, on a besoin de petits détecteurs compacts, légers, robustes, fiables et relativement peu onéreux.

Un problème particulier apparaissant dans le cas d'instruments de ce genre consiste à garantir une liaison adéquate, par électrolyte, entre les électrodes, le défaut de cette liaison risquant d'affectuer le fonctionnement de la pile. Cette liaison doit être maintenue de manière stable quelles que soient les variations d'inclinaison et les variations importantes de volume de l'électrolyte, pouvant résulter de variations de l'humidité ambiante.

Un objectif de la présente invention consiste à proposer un petit détecteur compact, électrochimique, de gaz, de structure simple et qui présente un degré élevé de caractère unitaire, de fiabilité d'absence de tendance à fuir et à présenter les problèmes précités, qui sont souvent survenus dans le cas des détecteurs électrochimiques de l'art antérieur.

La présente invention propose un détecteur électrochimique de gaz, ayant la forme d'un ensemble constituant une pile ou cellule électrochimique comprenant une première électrode plane (détectrice) et une seconde électrode plane (ou contre-électrode) entre lesquelles est interposé un séparateur poreux hydrophile plan, non conducteur, qui est en contact avec

lesdites électrodes et avec une mèche poreuse hydrophile, non conductrice, qui passe par une ouverture ménagée dans le plan de la contre-électrode et pénètre dans une chambre partiellement emplie d'un électrolyte et vient au contact de cet électrolyte, cet ensemble laissant un gaz, à déceler, accéder à l'électrode détectrice et réalisant, entre l'électrode détectrice et la ou les contre-électrodes, une liaison assurée par l'électrolyte dans toutes les orientations de cet ensemble.

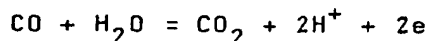
Le détecteur peut comprendre une troisième électrode (de référence), comme on le décrira plus en détail ci-après.

La mèche peut constituer avec le séparateur un ensemble monobloc mais pour faciliter la fabrication, il s'agit commodément de deux éléments séparés réalisés en la même matière. Dans un ensemble de détection, qui a commodément une forme cylindrique, la mèche est de préférence centrale et elle peut traverser la contre-électrode en empruntant un trou ou une fente et, de même, elle peut traverser une électrode de référence. L'agencement selon l'invention, faisant appel à une mèche, garantit une alimentation adéquate en électrolyte dans l'espace situé entre les électrodes, tout à fait indépendamment de n'importe quelle variation de volume de l'électrolyte (éventuellement provoquée par des variations d'humidité ambiante et de température) ou de l'inclinaison de la pile, et cet agencement permet de n'écarter les électrodes que d'une faible distance, ce qui entraîne une diminution de la taille et des dimensions du détecteur. Ainsi, on peut réaliser un détecteur extraordinairement compact.

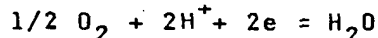
L'invention est particulièrement applicable à la détection de gaz et vapeurs oxydables, comme le monoxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'alcool éthylique, le dioxyde de soufre (anhydride sulfureux), l'oxyde nitrique, etc., mais elle peut également être appliquée à la détection de gaz réductibles.

Les principes seront décrits en utilisant la détection du monoxyde de carbone comme exemple, mais il va de soi qu'il ne s'agit là, tout simplement, que d'un exemple de la possibilité d'appliquer l'invention à une large gamme de gaz. Ainsi, à une électrode (anode) du détecteur, le monoxyde

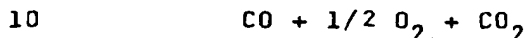
de carbone est oxydé par voie électrochimique, comme illustré par l'équation :



A la contre-électrode, un processus de réduction doit se produire, par exemple la réduction de l'oxygène :



La réaction globale se produisant dans la pile détectrice est la somme de ces deux réactions s'effectuant aux électrodes, c'est-à-dire :



D'après la loi de Faraday, le flux de monoxyde de carbone réagissant à l'anode est proportionnel au courant électrique.

Si le flux de monoxyde de carbone se dirigeant vers l'anode est fortement limité par une barrière de diffusion convenable, la quasi-totalité du monoxyde de carbone atteignant l'anode peut réagir, ce qui en réduit la concentration en ce point à une valeur essentiellement nulle, de sorte que le flux de monoxyde de carbone est déterminé par la résistance à la diffusion, offerte par la barrière de diffusion, et par la concentration du monoxyde de carbone à l'extérieur de la barrière de diffusion. Il existe donc un lien direct entre la concentration en monoxyde de carbone et le courant débité par la pile détectrice.

La barrière de diffusion peut prendre la forme d'une mince pellicule de matière plastique non poreuse que le gaz à détecter traverse par perméation, par un processus de diffusion en solution. Cependant, cela donne un détecteur présentant un coefficient de température très élevé, et une barrière plus intéressante à utiliser est la barrière de diffusion en phase gazeuse décrite dans le brevet britannique n° 1 571 282, qui donne un faible coefficient de température et assure une excellente stabilité. En variante, on peut utiliser une barrière de diffusion de type Knudsen, telle que décrite dans le brevet britannique N° 2 049 952.

Pour pouvoir favoriser la réaction du gaz à déceler, par exemple le monoxyde de carbone, à l'électrode détectrice,

celle-ci doit contenir un catalyseur convenable, présent de préférence sous une forme à grande surface spécifique de contact. Des métaux nobles comme le platine, l'or, le palladium, leurs mélanges ou alliages, sont couramment utilisés
5 parfois avec d'autres additions pour contribuer à promouvoir la réaction. La matière choisie pour l'électrode doit également être raisonnablement conductrice d'électrons. D'autres matières préférées pour constituer les électrodes sont notamment l'iridium, l'osmium, le ruthénium, l'argent et le
10 carbone, et leurs mélanges ou alliages.

Pour permettre au gaz d'atteindre le catalyseur, disposé à l'électrode, sans que l'électrolyte puisse fuir de la pile en empruntant le même trajet de perméation, on peut utiliser une mince pellicule de matière plastique non poreuse,
15 mais une forme préférée d'électrode est ce que l'on appelle une électrode hydrophobe, telle que celle utilisée dans la technologie des piles à combustible. Dans ce type d'électrode, l'électrode active finement divisée est intimement mélangée à de fines particules de polytétrafluoréthylène (PTFE) jouant
20 le rôle de liant et qui, étant hydrophobes, ne sont pas mouillées par des électrolytes aqueux et maintiennent ainsi l'existence de trajets permettant la perméation des gaz à travers l'électrode. Ce mélange catalyseur peut être contenu dans un filet conducteur convenable, qui est finalement
25 ensuite "imperméabilisé", à l'aide d'une couche de PTFE poreux, du côté du gaz. En variante, le mélange catalyseur peut être fixé par pression sur du ruban de PTFE.

Lorsque le gaz à déceler est un agent réducteur, comme du monoxyde de carbone ou du sulfure d'hydrogène, qui est
30 oxydé à l'électrode détectrice (anode), la contre-électrode (cathode) doit être capable d'entretenir un processus (cathodique) de réduction. Des exemples de telles électrodes sont des électrodes en bioxyde de plomb et des électrodes de réduction de l'oxygène. Une troisième électrode (de référence)
35 peut également être incorporée pour surveiller ou commander l'électrode détectrice.

On choisit normalement un électrolyte acide, puisque des électrolytes alcalins soulèvent des problèmes de gêne

due au gaz carbonique lors de la surveillance des gaz dans de l'air ambiant ou dans des gaz de combustion. L'acide utilisé peut, par exemple, être l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide perchlorique.

5 Il va de soi que tous les constituants du détecteur qui seront au contact de l'électrolyte, comme les électrodes, les collecteurs de courant et l'enveloppe de la pile ou cellule détectrice, doivent être en des matières compatibles avec l'électrolyte. C'est pourquoi on utilise, pour réaliser
10 des enveloppes de piles, des matières plastiques comme les matières acryliques, du polyéthylène, du polypropylène, du PTFE, de l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène).

Pour la détection de gaz oxydables, la contre-électrodes est commodément du même type que l'électrode détectrice
15 jouant le rôle d'une électrode de réduction de l'oxygène et recevant son oxygène de l'air ambiant par diffusion radiale vers l'intérieur, à travers le ruban de PTFE poreux, en provenance de la périphérie de ce ruban.

Lorsqu'on prévoit la présence d'une électrode de
20 référence, celle-ci peut également être d'un type similaire, formant une électrode à couple oxygène/eau et recevant son oxygène de la même façon que celle décrite ci-dessus pour la contre-électrode. L'électrode de référence peut être placée entre l'électrode détectrice et la contre-électrode ou sur
25 la face de la contre-électrode éloignée de l'électrode détectrice. Cette électrode de référence peut aussi se situer essentiellement dans le même plan que la contre-électrode. Ces deux électrodes peuvent être portées par un support plan commun, mais être électriquement isolées l'une de l'autre.
30 Dans l'un ou l'autre cas, la troisième électrode peut comporter une ouverture permettant le passage de la mèche, ainsi qu'un séparateur poreux supplémentaire en contact avec la mèche et avec l'électrode de référence pour assurer une liaison par et avec l'électrolyte. En variante, la troisième électrode
35 peut être disposée sur la même bande de PTFE qui porte la contre-électrode, mais en étant séparée de celle-ci et en ayant une connexion électrique séparée.

La troisième électrode peut servir, comme décrit ci-après, pour surveiller ou commander le potentiel de l'électrode détectrice ou pour commander et réguler la valeur minimale, ou de base, du débit du détecteur.

5 Les exemples nullement limitatifs de détecteurs réalisés selon les principes de la présente invention seront décrits plus en détail en regard des dessins annexés sur lesquels :

la figure 1 est une coupe longitudinale éclatée
10 d'une première forme de réalisation de l'invention;

les figures 1A et 1B sont des vues en plan des plaques supérieure et inférieure, respectivement, de la figure 1;

La figure 2 est une vue en plan montrant l'agencement des électrodes et du collecteur de courant;

15 la figure 3 est une coupe longitudinale éclatée d'une partie d'une seconde forme de réalisation du détecteur de l'invention;

la figure 4 est une coupe d'une partie de chambre d'électrolyte; et

20 la figure 5 est un schéma de montage d'un circuit comportant un détecteur selon l'invention.

Ces dessins ne sont pas à l'échelle, les épaisseurs de certains éléments, par exemple le ruban en PTFE et les collecteurs de courant, étant exagérées pour la clarté de la
25 représentation.

On voit sur la figure 1 qu'une électrode détectrice 1 comprend un ruban en PTFE poreux non fritté, sur lequel est fixé un mélange catalyseur/PTFE, ce dernier couvrant une surface de plus faible diamètre que le ruban. Une contre-électrode 2
30 présente une structure semblable, mais comporte un trou 3 livrant passage à une mèche 4 qui se dirige vers une chambre 5 jouant le rôle de chambre d'expansion et de réservoir d'électrolyte. Les collecteurs de courant 6,7, en forme de bandes, viennent au contact de la contre-électrode et de
35 l'électrode détectrice, respectivement (voir également la figure 2) et aboutissent à des boulons polaires 8 (dont un seul est représenté). La mèche 4 s'étend à partir d'un séparateur 9 qui forme, avec un autre séparateur 10 et une garniture annulaire 11 (laquelle peut commodément être

découpée sur du ruban de PTFE poreux) un élément interne intercalé "en sandwich" entre les électrodes.

Au-dessus de l'électrode détectrice 1, sont disposées une bague torique 12 ainsi qu'une bague rigide de retenue 13, de plus faible hauteur que la bague torique et dont la face inférieure comporte des fentes (non représentées) destinées à permettre la sortie des collecteurs de courant 6 et 7. Une plaque supérieure 14 comporte des trous capillaires 15 qui constituent une barrière de diffusion destinée à limiter l'accès du gaz à déceler. Cette plaque 14 présente une cavité 16 destinée à permettre une diffusion du gaz vers une grande partie de l'électrode de détection. Une plaque inférieure 17 délimite et contient la chambre 5, formant réservoir d'électrolyte et chambre d'expansion de l'électrolyte. La mèche 4 traverse la plaque 17 par un trou 18 de celle-ci et est disposée de manière à assurer un bon contact avec un prolongement 4A de la mèche, qui s'étend tout autour de la périphérie de la chambre 5 pour garantir le contact avec l'électrolyte dans toutes les positions et inclinaisons du détecteur. Sur les vues en plan des figures 1A et 1B, les trous 19 sont destinés aux boulons polaires 8, les autres trous étant destinés à recevoir des boulons d'assemblage.

Après l'assemblage, l'ensemble est boulonné à l'aide de vis et écrous (non représentés), les vis traversant les plaques supérieure 14 et inférieure 17. Les boulons sont suffisamment serrés pour comprimer de manière convenable la bague torique. Les parties annulaires externes du ruban de PTFE des électrodes 1 et 2, qui ne sont pas recouvertes de catalyseur, sont ainsi mises en contact intime de compression avec la garniture 11 en PTFE. Les éléments en PTFE moulés, disposés autour des collecteurs de courant, partent des électrodes pour sortir de la pile. On réalise ainsi un degré très élevé d'étanchéité en raison de la grande résistance du PTFE hydrophobe poreux à l'encontre d'une pénétration de l'eau. La hauteur de la bague 13 est choisie de manière à obtenir, par un simple serrage des boulons, le degré souhaité de compression. On a appliqué avec succès des degrés de compression, compris entre 15% et 50%, de la bague torique.

Lorsque l'ensemble est retourné, on peut introduire de l'électrolyte pour remplir partiellement le réservoir 5, et l'on scelle en position le couvercle 20 dans la plaque 17. L'électrolyte mouille les séparateurs 9 et 10, en empruntant la mèche 4, pour former, entre les électrodes, une liaison de contact assurée par l'électrolyte. La quantité d'électrolyte est choisie de manière à n'emplir que partiellement la chambre 5, de manière à admettre des variations de volume résultant d'un gain ou d'une perte de vapeur d'eau au cours du fonctionnement du détecteur.

Sur la figure 2, les surfaces hachurées représentent les surfaces de catalyseur fixées ou collées au PTFE. (A) montre l'électrode détectrice 1; (B) présente la contre-électrode 2 et (C) présente un agencement dans le cas d'un système à trois électrodes, dont un segment joue le rôle de contre-électrode et l'autre celui de troisième électrode, ou électrode de référence. Les surfaces sont représentées comme d'égale valeur, mais l'on peut également faire varier, si on le souhaite, les surfaces relatives de la contre-électrode et de l'électrode de référence.

En variante, la troisième électrode peut former un composant séparé, comme représenté sur la figure 3, qui montre une vue éclatée de l'ensemble électrodes/séparateurs/mèche, les autres composants du détecteur étant comme représenté sur la figure 1.

Une électrode détectrice 1, un collecteur 7 de courant, un séparateur 10, une garniture 11 et un séparateur 9 sont disposés de manière semblable à ce qui est représenté sur la figure 1. Les deux autres électrodes 29 et 30 comportent chacune une ouverture permettant le passage d'une mèche 4 et un séparateur supplémentaire 31 est placé entre 29 et 30. La mèche 4 est agencée de manière à venir au contact des séparateurs 10 et 31. Les repères 32 et 33 désignent les collecteurs de courant correspondant respectivement aux électrodes 29 et 30. L'électrode 29 peut servir de contre-électrode, l'électrode 30 étant la troisième électrode, ou électrode de référence. En variante, 30 peut servir de contre-électrode et 29 peut alors être la troisième électrode, ou électrode de référence.

Pour se diriger vers la périphérie de la contre-électrode, l'oxygène emprunte l'espace ou jeu existant entre les collecteurs 6,7 de courant et les fentes ménagées dans la bague 13 de retenue de la bague torique. Pour garantir une
5 bonne distribution autour de la périphérie, un canal annulaire peu profond peut être découpé dans la plaque inférieure 17 et présenter un diamètre externe égal au diamètre interne de la bague 13. De la périphérie, l'oxygène diffuse radialement vers l'intérieur en traversant le ruban de PTFE poreux de la contre-
10 électrode 2 pour atteindre le catalyseur de la contre-électrode le ruban de PTFE gardant, même lorsqu'il est comprimé par la bague torique 12, une capacité de diffusion suffisante à cet effet. Les exigences concernant la capacité de diffusion sont étudiées plus en détail ci-après. S'il y a présence d'une
15 troisième électrode, ou électrode de référence ou de réduction de l'oxygène, elle reçoit son oxygène par un trajet semblable.

Dans une autre forme de réalisation, la bague torique 12 est placée entre les électrodes 1 et 2, et il n'y a pas de garniture 11. On préfère cependant l'agencement représenté sur
20 la figure 1, car il assure une étanchéité plus fiable et évite un contact entre l'électrolyte et la bague torique.

Des matières convenant bien pour un certain nombre des constituants ont été antérieurement indiquées. Les collecteurs 6 et 7 de courant doivent être en une matière conductrice présentant une inertie convenable, et du ruban de platine convient très bien. La matière de la mèche et des séparateurs doit également être inerte à l'égard de l'électrolyte. Un mat filtrant en fibres de verre au borosilicate ou un mat de fibres de polyester sont des matières convenant très bien.

30 La concentration de l'électrolyte est de préférence choisie de manière à être approximativement en équilibre avec l'humidité moyenne qui sera rencontrée en service, afin de minimiser les variations globales de volume dues à une perte à une absorption d'eau. Par exemple, de l'acide sulfurique
35 10N ou de l'acide phosphorique à 50%, conviennent pour des humidités relatives moyennes d'environ 65%.

L'ensemble a été décrit comme étant boulonné, mais l'on peut aussi utiliser d'autres procédés de fixation. Par

exemple, on peut utiliser, à la place des boulons, du collage, du soudage à l'aide d'ultra-sons, du soudage par chauffage ou des pinces élastiques. En variante, l'ensemble peut être enfermé dans un tube métallique externe et, après compression convenable de la bague torique, les extrémités du tube métallique peuvent être serties pour fixer et maintenir l'ensemble sous pression. Dans cet agencement, les trous ménagés dans 14 et 17 pour le passage des boulons ne sont, bien évidemment, pas nécessaires, et les collecteurs 6 et 7 de courant passent par les trous 19. Dans le cas d'un système à trois électrodes, un trou supplémentaire sera nécessaire. On peut faire appel à d'autres variantes de réalisation, sans s'écarter du concept fondamental de l'invention.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, les capillaires sont formés à l'aide d'un manchon de matière plastique disposé dans des trous 15 agrandis, la matière des manchons étant choisie de manière à présenter un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de la matière en laquelle la plaque 14 est réalisée. Une élévation de température va ainsi rétrécir la lumière du capillaire résultant, par suite de la différence de dilatation thermique et, grâce à un choix convenable des matières et des dimensions, on peut encore diminuer, jusqu'à une valeur voisine de zéro, le coefficient de température, déjà bas de manière intrinsèque, du détecteur à barrière de diffusion de la phase gazeuse. On peut faire facilement varier la sensibilité du détecteur en faisant varier le nombre et la dimension des capillaires, pour correspondre à n'importe quel intervalle requis de mesure.

Tels qu'ils sont décrits jusqu'à présent, les détecteurs conviennent pour fonctionner selon le mode par diffusion. En variante, une enveloppe convenable peut être placée sur la plaque supérieure 14 en vue de laisser un courant gazeux traverser, en un écoulement continu, le détecteur. Lorsqu'on l'utilise dans le mode de fonctionnement par diffusion, il est clair que le débit d'entrée du gaz, que l'on surveille, vers la contre-électrode, doit être très inférieur au débit d'entrée vers l'électrode détectrice, de manière qu'une réaction éventuelle du gaz se produisant à la contre-électrode n'exerce pas d'influence notable sur le signal. En même temps, le débit d'entrée de l'oxygène vers la contre-électrode de réduction de l'oxygène doit suffire à entretenir la réaction de réduction de l'oxygène.

Dans le cas d'un détecteur de monoxyde de carbone, la situation peut s'analyser comme suit :

Si le signal du détecteur vaut $f x \mu A$, où x est la concentration (en ppm ou millionièmes) du monoxyde de carbone, et f est la sensibilité en microampères par millionième, on peut considérer, du fait que le détecteur est limité par un processus de diffusion, que le signal constitue une mesure du flux gazeux se dirigeant vers l'anode (électrode détectrice).

Le flux de monoxyde de carbone se dirigeant vers la cathode (contre-électrode) doit être très inférieur, par exemple d'un facteur b , à celui se dirigeant vers l'anode, et la première condition s'écrit donc :

$$\text{flux de CO vers la cathode} \leq \frac{f x}{b}$$

Le flux d'oxygène se dirigeant vers la cathode sera proportionnellement plus grand, selon le rapport des concentrations, en supposant que les constantes de diffusion soient égales pour l'oxygène et pour le monoxyde de carbone. Il faut également inclure un facteur 2 supplémentaire, puisque l'on utilise comme mesure du flux des unités de courant électrique, et qu'une mole d'oxygène équivaut, du point de vue électrochimique, à 2 moles de monoxyde de carbone. Ainsi, le flux d'oxygène se dirigeant vers la cathode vaut :

$$\frac{f x \cdot 2}{b} \quad \frac{2,1 \cdot 10^5}{x}$$

lorsqu'il provient de l'air ambiant comportant 21 % ($2,1 \times 10^5$ millionièmes) d'oxygène.

La seconde condition indique que ce flux doit être plus qu'adéquat pour entretenir le courant ($f x$) du détecteur, par exemple selon un facteur a . Cela peut donc s'écrire :

$$\frac{f x}{b} \frac{4,2 \times 10^5}{x} \geq a f x$$

ou

$$x \leq \frac{4,2 \times 10^5}{a b}$$

Pour que la gêne apportée par le monoxyde de carbone réagissant éventuellement à la cathode soit insignifiante, il faut que la valeur de b soit de l'ordre de 50 à 100. A la limite, il y aura apport insuffisant d'oxygène lorsque a vaut 1, de sorte que les limites de la concentration en

monoxyde de carbone seront de 8400 millionièmes lorsque b vaut 50 et de 4200 millionièmes lorsque b vaut 100. On peut voir qu'il y a amplement place pour la plupart des applications de surveillance, lorsque les concentrations intéressantes sont bien inférieures à ces limites.

Un détecteur selon la présente invention convient éminemment bien pour répondre à cette exigence, car l'on constate en pratique que les flux se situent naturellement dans l'intervalle requis lorsqu'on utilise pour la cathode des rubans en PTFE poreux qui sont facilement disponibles. On peut facilement exercer un réglage supplémentaire, si nécessaire, par le choix de l'épaisseur du ruban, de sa porosité, de son diamètre global et/ou du degré de compression de la bague torique.

Lorsque le détecteur est utilisé dans le mode de fonctionnement par écoulement, dans lequel l'échantillon de gaz n'est "vu" que par l'anode, il suffit de s'assurer que le flux d'oxygène se dirigeant vers la cathode soit suffisant pour que le détecteur débite du courant.

Un problème que l'on peut rencontrer avec des détecteurs électrochimiques de gaz consiste, si les détecteurs sont soumis à une élévation rapide de la température, en une élévation de la pression interne qui peut suffire à refouler de l'électrolyte à travers les garnitures ou éléments d'étanchéité. S'il n'existe pas de mécanisme de ventilation ou de décompression, la pression du gaz interne va augmenter proportionnellement à la température absolue. On s'est efforcé de résoudre ce problème, ou d'en réduire les effets, à l'aide de moyens élaborés comprenant la présence de diaphragmes flexibles qui se déforment pour permettre les variations de pression. Une solution nouvelle de ce problème prend la forme d'un événement de gaz. Le principe peut facilement se comprendre en se référant à la figure 4. On utilise un couvercle 20A pour obturer le réservoir d'électrolyte 5 de la figure 1 (20A équivaut à 20 de la figure 1, mais est modifié de la façon suivante). Un étroit trou (capillaire) 34 traverse le couvercle. Une entretoise 35, perméable à du gaz, est maintenue au-dessus du trou par une couche de ruban 36 en PTFE poreux qui est collé autour de la périphé-

rie du couvercle 20A. Après introduction de l'électrolyte dans le détecteur, comme antérieurement décrit, cet ensemble formant couvercle est scellé dans la plaque 17, comme antérieurement décrit pour le couvercle 20. Le PTFE poreux
5 laisse passer le gaz mais non l'électrolyte. Du gaz interne, qui se dilate lorsque le détecteur se réchauffe, peut alors s'échapper par l'évent constitué par le PTFE poreux 36 et le trou capillaire 34. Un trou capillaire étroit s'oppose fortement à une diffusion, mais s'oppose bien moins à un
10 écoulement en masse. Dans le cas d'un détecteur fonctionnant selon le mode par diffusion, l'atmosphère surveillée entourant complètement le détecteur, la dimension du trou capillaire peut être facilement choisie de manière que le taux de diffusion du gaz à déceler, à travers le trou puis en passant par
15 la chambre d'expansion de l'électrolyte jusqu'aux électrodes, soit assez faible pour n'exercer qu'un effet négligeable sur le signal mais pour permettre encore une sortie plus qu'adéquate pour un événement. La dimension choisie va dépendre du volume de gaz à l'intérieur du détecteur, de la vitesse maxi-
20 male de chauffage, de la sensibilité du détecteur et de l'épaisseur de la plaque 20A, et cette dimension peut être facilement choisie par approximations successives. Comme données de guidage, la Demanderesse peut indiquer qu'elle a trouvé qu'avec une plaque de 1 mm d'épaisseur, des trous
25 dont les dimensions se situent entre 0,05 mm et 0,5 mm de diamètre conviennent bien. Pour une plaque de 2 mm d'épaisseur, il convient d'augmenter ces dimensions d'un facteur de $\sqrt{2}$ pour produire un effet correspondant. L'évent est commodément réalisé dans le couvercle, comme décrit, mais il
30 va de soi qu'il peut également être réalisé ailleurs dans la chambre d'expansion formant réservoir de l'électrolyte. L'évent peut être appliqué à des détecteurs autres que ceux appliquant les principes fondamentaux de la présente invention.

De nombreux détecteurs ont été réalisés selon
35 la présente invention et ont été soumis à des essais. La majorité d'entre eux ont un diamètre externe d'environ 40 mm et une épaisseur de 15 mm, ce qui illustre la petite dimension et le caractère compact ainsi possibles. Les résultats

enregistrés ont été excellents en ce qui concerne la stabilité
quelle que soit l'orientation, l'absence de fuites, le faible
coefficient de température et la stabilité du signal sur
de longues périodes de temps, au cours d'essais qui se sont
5 prolongés sur 17 mois.

Lorsqu'elle ne comporte que deux électrodes, la
pile peut fonctionner avec une simple résistance de charge
reliée entre l'anode et la cathode, et la tension engendrée
par le courant du signal peut être amplifiée de manière con-
10 venable. En variante, on peut utiliser un circuit du type
dérivation d'un courant ou transformateur courant-tension.
On peut faire appel à une troisième électrode pour un réglage
potentiostatique classique dans lequel l'électrode détectrice
est maintenue à un potentiel fixe, indépendant de la concen-
15 tration du gaz à décélérer. Cette troisième électrode peut éga-
lement servir pour l'un ou l'autre des deux procédés de mise
en oeuvre que l'on va maintenant décrire.

Un problème rencontré dans le cas des détecteurs
simples à deux électrodes, comportant une cathode de réduc-
20 tion de l'air, lors d'un fonctionnement dans de l'air pur, est
celui de l'existence d'une valeur minimale, ou ligne de base résiduelle par
suite de différences d'activité de réduction de l'oxygène
entre l'anode et la cathode. Selon une caractéristique de
l'invention, de telles lignes résiduelles de base sont éli-
25 minées par l'inclusion d'une troisième électrode dans le
système et par le passage d'un courant galvanostatique
constant entre cette troisième électrode et la contre-électrode,
qui est normalement la cathode. La valeur que ce courant
galvanostatique doit nécessairement présenter pour compenser
30 la ligne de base peut être facilement choisie par approxima-
tions successives, pour n'importe quel détecteur particulier.
De préférence, on choisit la cathode comme électrode ayant
une plus grande activité réductrice d'oxygène que l'anode, ce qui va
se manifester comme un plus grand potentiel en circuit ouvert
35 dans de l'air pur, et dans ce cas, il en résulte une ligne
de base positive (anodique à l'anode). Dans un tel cas, le
courant galvanostatique nécessaire pour réduire ou éliminer
la ligne de base sera un courant cathodique provenant de la

troisième électrode et se dirigeant vers la cathode. Avec l'avantage d'une diminution de la ligne de base, on trouve que l'on obtient également un certain nombre d'autres avantages, notamment une réponse bien plus nette et une grande stabilité au cours d'expositions prolongées du détecteur à des gaz à vérifier. Le courant galvanostatique, et le circuit qui l'engendre, sont tout à fait indépendants du signal du détecteur et de son circuit.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la forme de réalisation à trois électrodes du détecteur fait partie d'un circuit électronique tel que celui représenté sur la figure 5, qui est conçu de manière que le potentiel de l'électrode détectrice, par exemple l'anode lors de la détection d'un gaz oxydable, varie selon la concentration du gaz surveillé, et cette variation de potentiel de l'anode peut ensuite servir de mesure de la concentration du gaz décelé.

Sur la figure 5, la pile détectrice est représentée au sein du cercle en pointillé, comme contenant l'anode 1, la cathode 2 et l'électrode 21 de référence. Un rail 22 de tension de référence peut être alimenté par un moyen électronique ou par une batterie convenable, comme une pile mercure-zinc. Une résistance variable 24 permet d'appliquer une tension choisie entre l'électrode 21 de référence et un point 23. Un amplificateur 25 maintiendra alors constante cette tension. Il convient de choisir la valeur de cette tension de manière à minimiser des réactions secondaires inopportunes dans la pile détectrice, et cette valeur sera normalement choisie de manière que l'anode se situe dans la région de son potentiel de repos dans de l'air pur.

Si l'anode est exposée à une atmosphère contenant un gaz réducteur à surveiller, par exemple du monoxyde de carbone, le potentiel de l'anode va changer et un courant sera engendré, comme antérieurement décrit. On peut facilement voir que la variation de potentiel ΔV de l'anode sera donnée par $\Delta V = iR$, où i est le courant circulant dans le détecteur entre l'anode et la cathode et R est la valeur de la résistance de charge 26. La variation du potentiel de l'anode

sera donc fonction de la concentration du monoxyde de carbone et ce signal ΔV peut être prélevé des points 23, 27 et, si nécessaire, amplifié pour un affichage ou à d'autres fins.

On trouve que ce mode de fonctionnement, avec une résistance de charge et la variation du potentiel d'anode en fonction de la concentration du gaz décelé, présente, en comparaison d'un procédé connu de fonctionnement potentiostatique selon lequel l'électrode détectrice est maintenue à un potentiel fixe, des avantages pratiques importants du fait que le bruit du circuit est très nettement diminué.

Voici quelques exemples de détecteurs selon l'invention :

Exemple 1

On réalise un détecteur selon la figure 1, dans lequel les éléments 13, 14 et 17 d'enveloppe sont en une matière plastique acrylique ; l'anode est en un mélange de noir de carbone et de particules de PTFE, mélange fixé par pression sur un ruban de PTFE poreux de 0,1 mm d'épaisseur et présentant une porosité d'environ 25 %, fabriqué par Dodge Industries. La cathode présente une structure semblable, mais avec un trou de 3 mm de diamètre percé en son milieu. Le séparateur et la mèche sont en du feutre ou papier de fibres de verre Whatman GF/C. Les collecteurs de courant sont en du ruban de platine. L'électrolyte est de l'acide sulfurique 10N, le réservoir de 3 cm³ étant rempli approximativement au tiers. On forme 5 capillaires dans la plaque supérieure en y insérant de la tubulure de caoutchouc de silicone, de 1,5 mm d'épaisseur de paroi, et en donnant aux capillaires des dimensions de 1 mm de diamètre interne et une longueur de 4 mm. Ce détecteur présente une sensibilité au monoxyde de carbone de 0,11 μA /millionième et un coefficient de température inférieur à 0,05 % de signal par °C. Le détecteur s'est bien comporté, sans fuites, en diverses inclinaisons ou orientations, et ce, durant de nombreux mois.

Exemple 2

On réalise un détecteur comme décrit à l'exemple 1, mais qui ne comporte qu'un seul capillaire central de réglage, de structure et de dimensions semblables. Ce détecteur présente une sensibilité au monoxyde de carbone de

0,022 μ A/millionième dans l'intervalle 0-1000 millionièmes.

Exemple 3

On réalise un détecteur comme à l'exemple 1, mais en utilisant de l'or finement divisé comme catalyseur à l'anode, à la place du noir de platine, et un mélange de noir de platine et d'or finement divisé comme catalyseur à la cathode, et de l'acide phosphorique à 50 % au lieu de l'acide phosphorique 10N. Lors des essais avec des mélange de sulfure d'hydrogène et d'air, le détecteur présente une sensibilité de 0,39 μ A/millionième au sulfure d'hydrogène. Le détecteur est fiable, et ne présente que de faibles variations de débit lorsque la température change; il manifeste des caractéristiques d'intégrité et d'absence de fuites.

Exemple 4

On réalise un détecteur à trois électrodes, comme illustré sur la figure 3. Toutes les électrodes sont constituées par du noir de platine et des particules de PTFE fixées sur du ruban de PTFE poreux comme à l'exemple 1. Les séparateurs et l'électrolyte sont comme décrit dans le cas de l'exemple 1. On forme un seul capillaire dans la plaque supérieure, en matière plastique acrylique, à l'aide d'un tube de caoutchouc de silicone inséré, présentant une épaisseur de paroi de 3 mm, ce qui donne pour le capillaire une lumière de 0,875 mm et une longueur de 2,5 mm.

On soumet le détecteur à des essais en utilisant le circuit représenté sur la figure 5, avec l'électrode 29 (figure 3) jouant le rôle de contre-électrode (ce qui équivaut à 2 de la figure 5) et l'électrode 30 (figure 3) jouant le rôle d'électrode de référence (ce qui équivaut à 21 de la figure 5). La résistance de charge 26 a une valeur de 100 ohms. On règle à 0 la différence de potentiel entre 21 et 23. La sensibilité du signal traversant la résistance de charge 26 est, entre les points 27 et 23, de 3 μ V par millionième de monoxyde de carbone. Des essais, effectués avec des concentrations allant jusqu'à 4000 millionièmes de monoxyde de carbone dans de l'air ou de l'azote, ont montré que la réponse est linéaire et que les signaux sont stables. Dans l'intervalle

de température de 10°C à 30°C, le signal n'a pas varié de plus de $\pm 1,5$ % de sa valeur moyenne.

5 Il va de soi que, sans sortir du cadre de l'invention, de nombreuses modifications peuvent être apportées au détecteur électrochimique de gaz décrit et représenté, et à des ensembles comportant un tel détecteur.

REVENDEICATIONS

1. Détecteur électrochimique de gaz, ayant la forme d'une pile électrochimique comprenant une première électrode plane (détectrice) et une seconde électrode plane (contre-électrode) entre lesquelles est interposé un séparateur hydrophile plan poreux, non conducteur, qui est en contact avec lesdites électrodes, détecteur caractérisé en ce que ledit séparateur (9) est en contact avec une mèche (4) poreuse, hydrophile, non conductrice du courant, mèche qui traverse une ouverture ménagée dans le plan de la contre-électrode et s'étend dans une chambre (5), partiellement remplie d'un électrolyte, et vient au contact de cet électrolyte, ce détecteur laissant un gaz, à déceler, accéder à l'électrode détectrice et assurant une liaison de connexion, par l'électrolyte, entre l'électrode détectrice et la contre-électrode, dans toutes les orientations et inclinaisons du détecteur.

2. Détecteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mèche passe par un trou ou fente (3) de la contre-électrode.

3. Détecteur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une troisième électrode plane (30), ou électrode de référence.

4. Détecteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'électrode de référence se trouve sensiblement dans le même plan que la contre-électrode.

5. Détecteur selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'électrode de référence et la contre-électrode sont portées sur un support plan commun, mais sont électriquement isolées l'une de l'autre.

6. Détecteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'électrode de référence se trouve dans un plan différent de celui de la contre-électrode et en est séparée par un autre séparateur poreux hydrophobe plan, non conducteur de l'électricité, qui est en contact avec la mèche, laquelle passe par une ouverture ménagée dans le plan de ce autre séparateur.

7. Détecteur selon l'une quelconque des revendications

cations 1 à 6, caractérisé en ce qu'une, ou plusieurs, des électrodes comprenant un catalyseur mélangé à des particules de PTFE, est collée ou fixée à un support plan formé par un ruban poreux de PTFE non fritté.

5 8. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur d'une ou plusieurs des électrodes est choisi parmi du platine, de l'iridium, du ruthénium, de l'osmium, du palladium, de l'or, de l'argent, du carbone et des mélanges ou alliages de
10 ces éléments.

 9. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'électrode détectrice est une anode destinée à déceler les gaz oxydants et à en mesurer la concentration.

15 10. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'électrode détectrice est une cathode destinée à déceler les gaz réducteurs et à en mesurer la concentration.

 11. Détecteur selon la revendication 9, caracté-
20 risé en ce que la contre-électrode est une cathode de réduction de l'oxygène, qui reçoit son oxygène de l'air ambiant.

 12. Détecteur selon la revendication 3 ou selon l'une quelconque des revendications qui en dépendent, caracté-
25 risé en ce que l'électrode de référence est une électrode à couple oxygène/eau, qui reçoit son oxygène de l'air ambiant.

 13. Détecteur selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la contre-électrode ou l'électrode de référence, ou les deux, est ou sont portées sur un
30 support hydrophobe poreux qui se prolonge jusqu'à la surface de l'ensemble du détecteur et permet la pénétration de l'oxygène, par diffusion, vers l'électrode.

 14. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte en outre
35 une barrière de diffusion entre l'électrode détectrice et le gaz décelé.

 15. Détecteur selon la revendication 14, caractérisé en ce que la barrière de diffusion est choisie parmi

un ou des capillaires, une membrane poreuse, une barrière de diffusion de Knudsen et une pellicule de matière plastique non poreuse.

5 16. Détecteur selon la revendication 15, caracté-
risé en ce qu'on utilise un capillaire formé par un tube
capillaire inséré dans l'ensemble formant le détecteur, et
en ce que la matière du tube inséré présente un coefficient
de dilatation thermique supérieur à celui de la matière dans
laquelle le tube est inséré.

10 17. Détecteur selon la revendication 3 ou l'une
quelconque des revendications qui en dépendent, caractérisé
en ce qu'il comporte un dispositif destiné à maintenir un
courant entre l'électrode détectrice et l'électrode de réfé-
rence, ainsi qu'un dispositif pour ajuster le courant afin
15 d'ajuster la ligne de base du détecteur.

18. Détecteur selon la revendication 3 ou l'une
quelconque des revendications qui en dépendent, caractérisé
en ce qu'il comporte une résistance dont un premier côté
est relié à l'électrode détectrice, et un dispositif desti-
20 né à régler et à maintenir une différence constante de po-
tentiel entre le second côté de la résistance et l'électrode
de référence, de sorte qu'un signal, égal à la variation de
potentiel de l'électrode détectrice lors de l'exposition
au gaz à déceler et donnant une mesure de la concentration
25 de ce gaz, est engendré et se développe dans cette résis-
tance.

19. Détecteur selon la revendication 18, caracté-
risé en ce que l'électrode de référence fonctionne comme
électrode à couple oxygène/eau et en ce qu'on maintient à
30 0 volt la valeur de la différence constante de potentiel.

20. Ensemble de détecteur électrochimique de gaz
comprenant une chambre à électrolyte partiellement emplie
d'un électrolyte, caractérisé en ce que cet ensemble comporte
un évent (34) destiné à permettre à du gaz de circuler entre
35 la chambre et l'atmosphère ambiante pour compenser des va-
riations de pression.

21. Ensemble à détecteur selon la revendication
20, caractérisé en ce que l'évent est un trou capillaire

fermé par une membrane (36) hydrophobe poreuse placée sur
l'électrolyte.

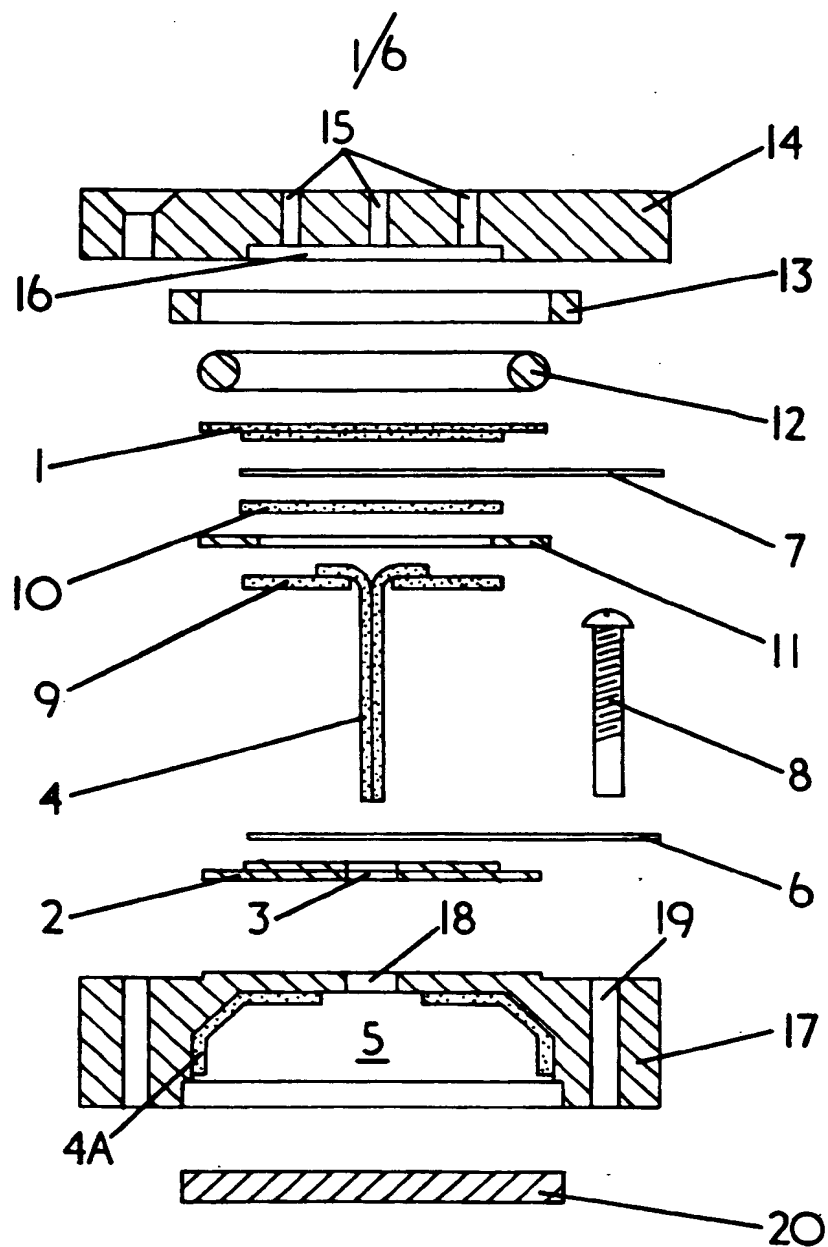
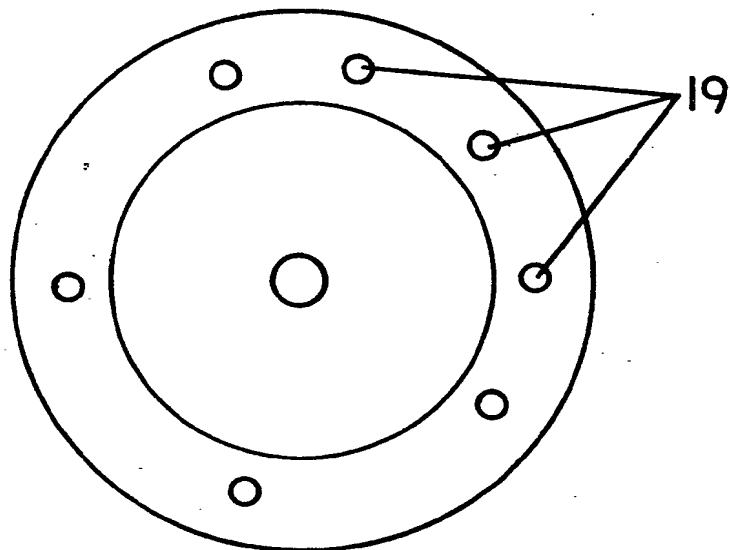
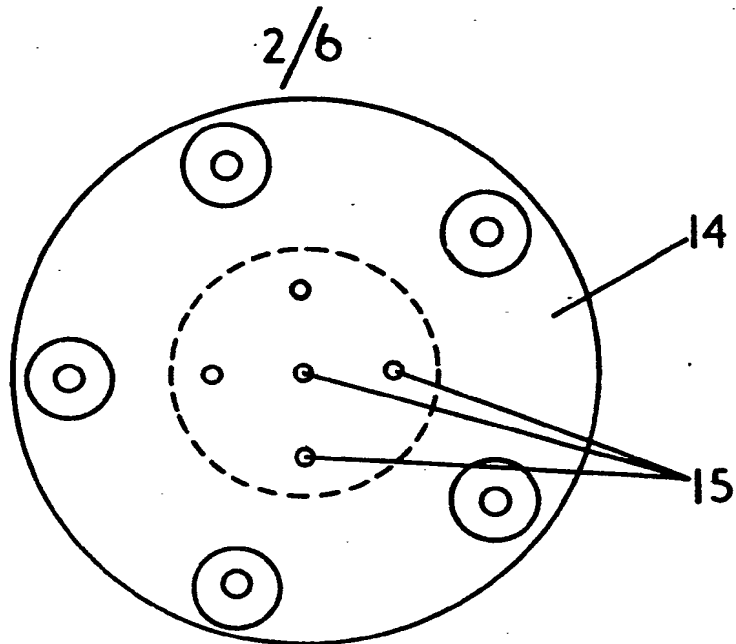


FIG 1





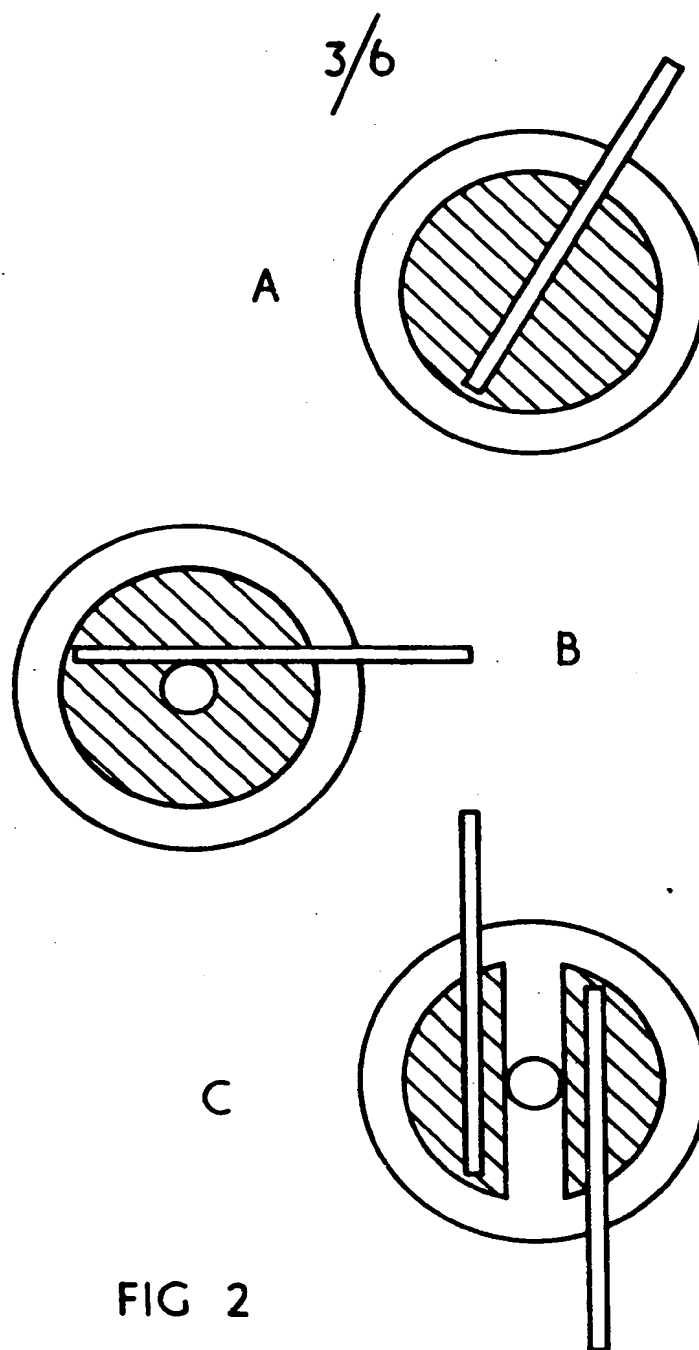


FIG 2

4/6

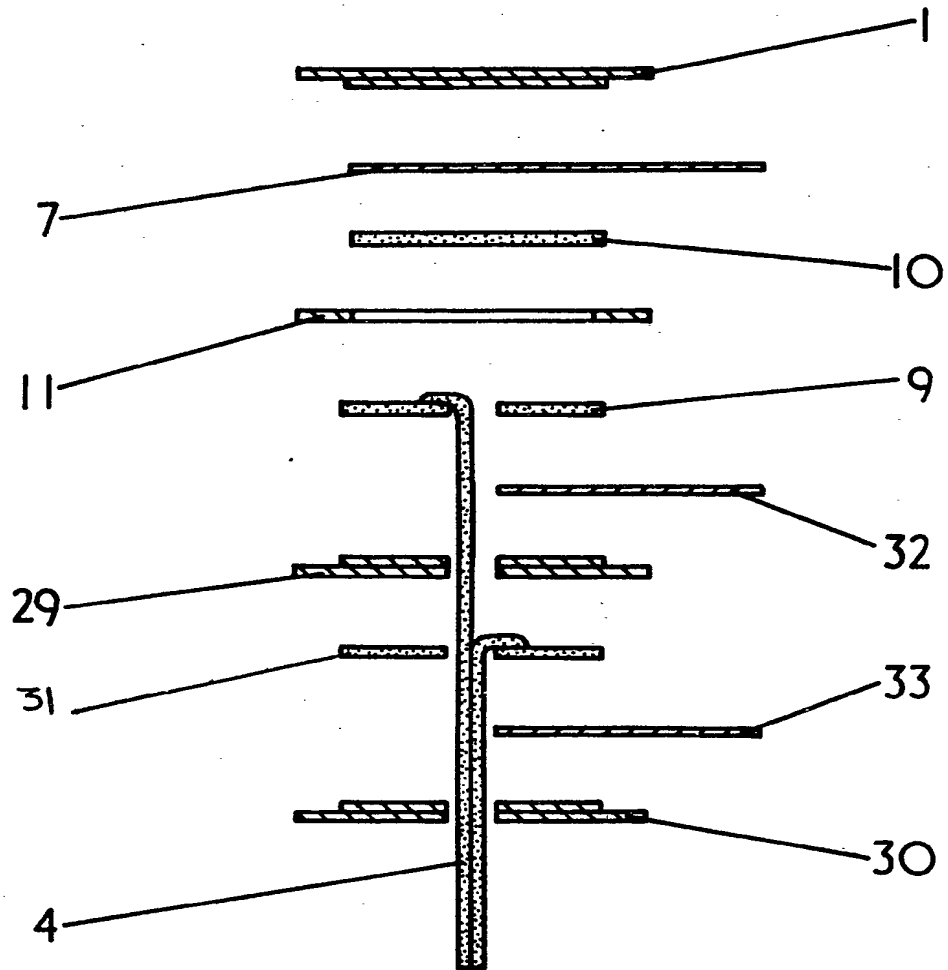


FIG 3

5/6

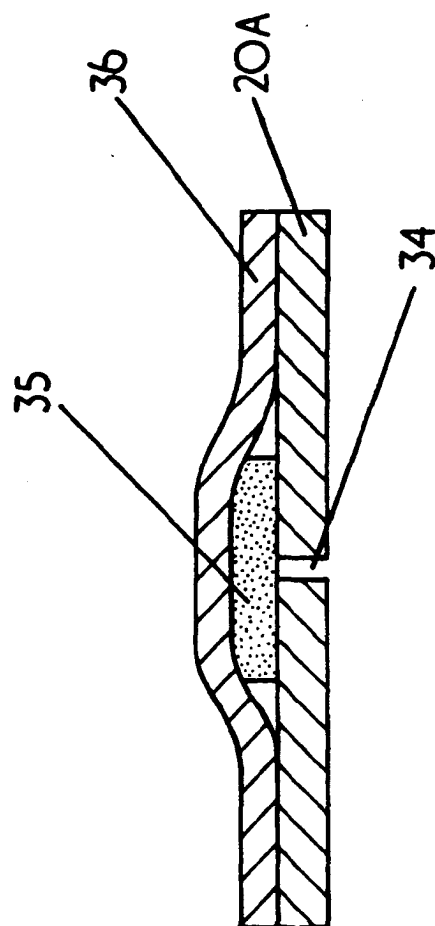


FIG 4

6/6

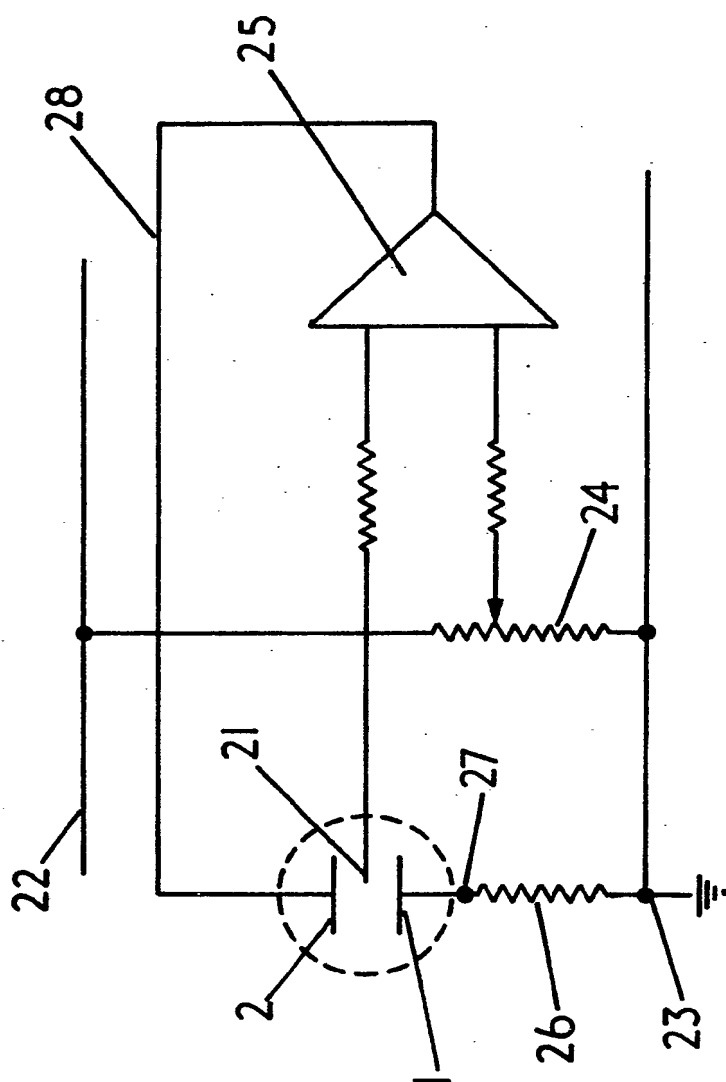


FIG 5

